

**SULFONYL COMPOUND, ITS PRODUCTION AND HEAT-SENSITIVE RECORDING MATERIAL USING THE SAME**

Patent Number: JP7149713  
Publication date: 1995-06-13  
Inventor(s): SAITO TORANOSUKE; others: 02  
Applicant(s): SANKO CHEM CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP7149713  
Application Number: JP19930299564 19931130  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C07C317/22; B41M5/30  
EC Classification:  
Equivalents: JP3544218B2

**Abstract**

**PURPOSE:**To provide a novel sulfonyl compound useful as a color-developing agent giving heat-sensitive recording materials, high in sensitivity, and excellent in storage stability.

**CONSTITUTION:**A sulfonyl compound is expressed by formula I, namely alpha,alpha'-bis[4-(p-hydroxyphenylsulfonyl)phenoxy]-p-xylene of formula II, alpha,alpha'-bis[4-(p-hydroxyphenylsulfonyl)phenoxy]-m-xylene of formula III, or alpha,alpha'-bis[4-(p-hydroxyphenylsulfonyl)phenoxy]-o-xylene. The compound of formula I is obtained by reacting a compound of formula V (X is Cl, Br) with 4,4'-dihydroxydiphenylsulfone in the presence of a basic substance in water or in an organic solvent containing the water. A recording material obtained from the new compound of formula I is excellent in a color-generating property, water resistance and plasticizer resistance, and is little in the fogging of the colored texture with time.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-149713

(43) 公開日 平成7年(1995)6月13日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 317/22		7419-4H		
B 4 1 M 5/30		6956-2H	B 4 1 M 5/ 18	1 0 8

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平5-299564	(71) 出願人	000144290 株式会社三光開発科学研究所 大阪府茨木市五日市1丁目10番24号
(22) 出願日	平成5年(1993)11月30日	(72) 発明者	斎藤 寅之助 大阪府茨木市五日市1丁目10番24号 株式 会社三光開発科学研究所内
		(72) 発明者	小田 茂 大阪府茨木市五日市1丁目10番24号 株式 会社三光開発科学研究所内
		(72) 発明者	川端 英二 大阪府茨木市五日市1丁目10番24号 株式 会社三光開発科学研究所内
		(74) 代理人	弁理士 山下 穰平

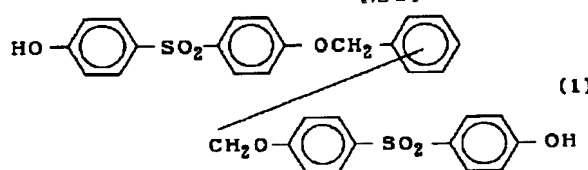
(54) 【発明の名称】 スルホン系化合物、その製造方法及びそれを用いた感熱記録材料

(57) 【要約】

【目的】 高感度でしかも地肌のかぶりが少なく、記録像の保存性、とりわけ、耐水性、耐可塑性に優れた感熱記録材料を提供する。

【構成】 感熱記録層中に、顕色剤として一般式(1)で表わされるスルホン化合物を少くとも1種を含有させる。

【化1】



(2)

特開平7-149713

1

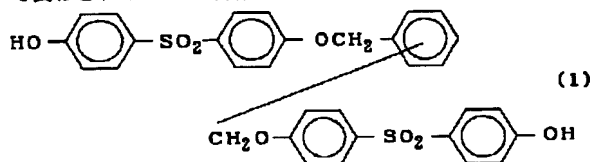
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)で表わされることを特徴と\*

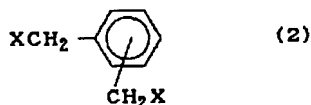
\*するスルホニル系化合物。

【化1】



【請求項2】 一般式(2)で表わされる化合物、4, 4'-ジヒドロキシフェニルスルホン及び塩基性物質を、水中又は水を含む有機溶媒中で反応せしめることを特徴とする、一般式(1)で表わされるスルホニル系化合物の製造方法。

【化2】



【式(2)でXは、塩素原子又は臭素原子を表す。】

【請求項3】 支持体上に、主として塩基性染料、顕色剤、増感剤等を含有する記録層を設けた感熱記録材料において、顕色剤として一般式(1)で表わされるスルホニル系化合物を含有せしめることを特徴とする感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、感熱記録材料に関し、さらに詳しくは顕色剤として使用した場合、高感度で地肌かぶりが少なく、記録像の保存性、とりわけ耐水性、※

※耐可塑性に優れたスルホニル系化合物に関するものである。

【0002】

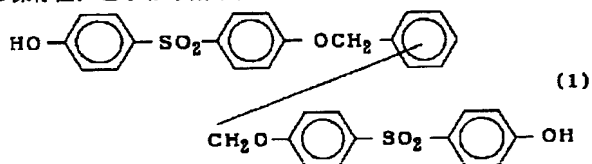
【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 従来より塩基性染料と顕色剤との熱呈色反応を利用した感熱記録材料はよく知られている。中でも、顕色剤として、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン及び4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシフェニルスルホンは、よく知られている(例えば、特公昭63-46067号、特公平3-54655号等)。しかし、これらを使用した感熱記録材料は、発色像の保存安定性、特に、耐水性、耐可塑性において、さらに改良が求められている。

【0003】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、高感度でしかも保存安定性に優れた感熱記録材料が得られる顕色剤を見い出すべく、検討を重ねた結果、一般式(1)で表わされるスルホニル系化合物を見出し、本発明に到達した。

【0004】

【化3】



即ち、本発明は、塩基性染料、顕色剤、増感剤等を含有する感熱記録材料において、顕色剤として、一般式(1)で表わされる化合物の少くとも一種を用いることを特徴とする感熱記録材料に関するものである。

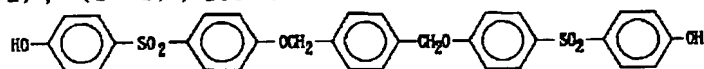
【0005】 本発明に係わる一般式(1)で表わされる化合物とは、式(1-a)、(1-b)、及び(1-★

★c)で表わされる化合物である。

【0006】 α, α'-ビス{4-(p-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ}-p-キシレン

【0007】

【化4】

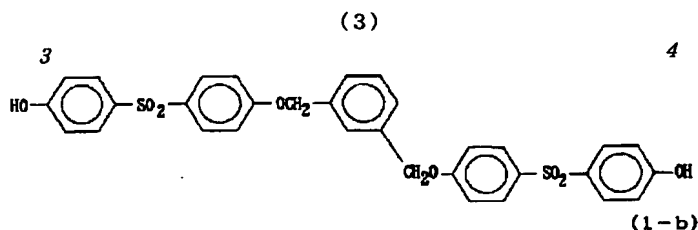


(1-a)

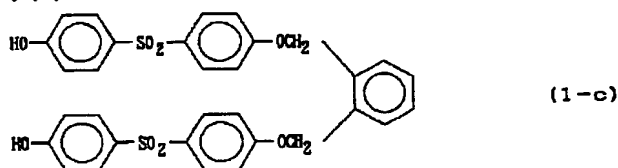
α, α'-ビス{4-(p-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ}-m-キシレン

【0008】

【化5】



$\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス {4-(p-ヒドロキシフェニルスルホ  
ニル) フェノキシ} -o-キシレン \* 【0009】  
\* 【化6】

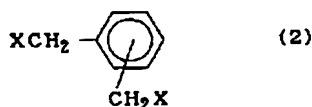


次に、式 (1-a), (1-b), (1-c) で表わさ  
れる化合物の製造方法を述べる。

【0010】即ち、一般式 (2) で表わされる化合物

【0011】

【化7】



[式 (2) において X は塩素原子又は臭素原子を表わ  
す。] と 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン及  
び塩基性物質を、水中又は水を含む有機溶媒中で反応せ  
しめて製造する。

【0012】一般式 (2) の化合物としては、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -  
ジクロロ-p-キシレン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジブromo-p-  
キシレン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジクロロ-m-キシレン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -  
ジブromo-m-キシレン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジクロロ-  
o-キシレン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジブromo-o-キシレンであ  
り、これらの使用量は、4, 4'-ジヒドロキシジフェニ  
ルスルホン 1 モルに対し 0.2~0.6 モル、好ましく  
は 0.3~0.5 モルである。

【0013】塩基性物質としては、水酸化ナトリウム、  
炭酸ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、炭酸  
水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、アンモニア、ナト  
リウムメチラート、トリエチルアミン等が好ましく、こ  
れらの使用量は、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルス  
ルホン 1 モルに対し 0.1~0.8 モルであり、好まし  
くは 0.3~0.6 モルである。

【0014】使用される反応溶媒は、反応生成物を反応  
の系外に出しポリマー化を防ぎ、一般式 (1) の化合物  
を高純度、高収率で得るため、水又は水を含む有機溶媒  
が好ましい。有機溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、  
ベンゼン、トルエン、キシレン、メタノール、エタノ  
ール、イソプロピルアルコール、ブタノール、N, N'-  
ジメチルホルムアルデヒド、N, N'-ジメチルアセト  
アルデヒド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、テト

ラヒドロフラン、エチルエーテル、アセトン、スルホラ  
ン等が例挙される。

【0015】一般式 (1) の化合物を溶解させる溶媒例  
えば N, N'-ジメチルアセトアミド、N, N'-ジメ  
チルホルムアミド、スルホラン、ジメチルスルホキシド  
等の溶媒を無水下もしくは、含水量の少ない状態で反応  
させると、多量のポリマー化合物が生成し、一般式 (1)  
の化合物の純度を著しく低下させる。水と有機溶媒との  
混合割合は有機溶媒の種類によって異なるが、通常水  
1 : 有機溶媒 0~15 (重量部) である。

【0016】反応温度は、20℃以上沸点まで、好まし  
くは、50℃以上沸点までであり、反応時間は通常 1~  
10 時間である。

【0017】本発明のスルホニル系化合物の一般的な製  
造方法を次に述べる。反応機に 4, 4'-ジヒドロキシ  
ジフェニルスルホン及びその 2~5 倍量の水、更に 4,  
4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン 1 モルに対し、  
0.3~0.6 モルの塩基性物質を仕込み、50℃から  
還流温度まで昇温し、反応系が均一になったら、4,  
4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン 1 モルに対し、  
0.3~0.5 モル相当量の一般式 (2) の化合物をゆ  
っくり滴下させる。反応終了後、反応生成物から水を分  
離し、必要があれば、再結晶法により精製し、一般式  
(1) の化合物が得られる。

【0018】本製造方法による式 (1-a) の化合物の  
融点は 240~245℃、式 (1-b) の化合物の融点  
は 185~190℃、式 (1-c) の化合物の融点は 1  
55~160℃である。

【0019】本発明に係わる感熱記録材料において、塩  
基性染料 100 重量部に対し、顔色剤の使用量は、50  
~600 重量部、好ましくは 100~400 重量部であ  
る。

【0020】又、増感剤の使用量は、塩基性染料 100  
重量部に対し、50~800 重量部、好ましくは、10  
0~500 重量部である。

【0021】本発明に用いられる塩基性染料としては、

トリアリールメタン系化合物、ジアリールメタン系化合物、ローダミン-ラクタム系化合物、フルオラン系化合物、インドリルフタリド系化合物、ピリジン系化合物、スピロ系化合物、フルオレン系化合物などが例挙される。中でも、3-N, N-ジ-エチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N, N-ジ-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-イソペンチル-N-エチル)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-シクロヘキシル-N-メチル)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N, N-ジ-エチル-6-クロロ-7-アニリノフルオランなどが、代表的なものとして例挙される。

【0022】これらの塩基性染料は、単独あるいは発色画像の色調の調整や多色感熱記録材料を得るなどの目的で2種以上混合しても用いても良い。

【0023】本発明に係わる感熱記録材料は、顔色剤として少なくとも1種以上の一般式(1)で表わされる化合物を用いることを特徴とするものであるが、本発明の所望の効果を損なわない範囲で、一般式(1)で表わされる化合物以外の他の顔色剤を併用してもよい。これらの化合物として、フェノール系化合物、サリチル酸系化合物等が挙げられるが、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジルエステル、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸(又は亜鉛塩)、3, 5-α-メチルベンジルサリチル酸(又は亜鉛塩)などが代表的なものとして例挙される。

【0024】更に、本発明に用いられる増感剤としては、例えば、含窒素化合物、エステル化合物、炭化水素化合物、エーテル化合物、スルホン化合物等が挙げられるが、ステアリン酸アミド、4-ベンジルオキシ安息香酸ベンジルエステル、シュウ酸ジベンジルエステル、ジ(4-メチルフェニル)カーボネート、4-ベンジルピフェニル、m-ターフェニル、1, 2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン、1, 2-ビス(フェノキシ)エタン、ジフェニルスルホンなどが代表的なものとして例挙される。これらの増感剤は、単独あるいは2種以上混合してもよい。

【0025】本発明に係わる感熱記録紙を製造するには、特殊な方法によらずとも公知の方法により製造することができる。一般的には例えば塩基性染料、顔色剤、増感剤、顔料、金属セッケン、ワックス、界面活性\*

元素分析値(%)	C;
実測値	63.9
計算値	63.8
(C <sub>32</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> として)	

【0032】(実施例2) 実施例1で、p-キシレンを用いず、α, α'-ジクロロ-p-キシレンに替え、α, α'-ジクロロ-m-キシレンを加熱溶解させて用

\* 剤などを、水溶性バインダーを含む水性媒体中で、ボールミル、サンドミルなどの手段により、通常3 μm以下、好ましくは1.5 μm以下の粒径にまで粉碎分散した後、塗液を調整することができる。

【0026】かかる顔料としては、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化チタン、カオリン、シリカ、非晶質シリカなどが例挙される。金属セッケンとしては、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなどが例挙される。ワックスとしては、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ポリエチレンワックスなどが例挙される。界面活性剤としてはスルホコハク酸系のアルカリ金属塩などが例挙される。

【0027】本発明の感熱記録材料において、記録層の形成方法に関しては、特に限定されるものではなく、従来より公知の技術に従って形成することができる。例えば、感熱記録層用の塗液を、支持体上にエアナイフコーター、ブレードコーター、バーコーター、グラビアコーター、カーテンコーター、ワイヤバーなどの適当な塗布装置で塗布、乾燥して記録層を形成することができる。

【0028】塗液の塗布量に関しても特に限定されるものではなく、支持体面に対し一般に乾燥重量で1.0~12 gr/m<sup>2</sup>、好ましくは、2.0~8 gr/m<sup>2</sup>の範囲である。支持体としては、紙、プラスチックシート、合成紙などが用いられる。

【0029】

【実施例】以下に、本発明を実施例によって説明する。

(実施例1) 1リットル容4つ口反応機に、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン100 gr、水500 gr及び48%水酸化ナトリウム水溶液33.3 grを仕込み、窒素ガス雰囲気下、80℃に昇温溶解後、反応機内を激しく攪拌しながらp-キシレン50 grに溶解したα, α'-ジクロロ-p-キシレン35 grを、ゆっくり滴下した。

【0030】滴下と同時に結晶物が析出した。滴下終了後、同温度で、2時間熟成反応を行なった。室温に冷却後結晶物を濾別し、n-ブタノールで再結晶精製し、白色結晶性粉末114 grを得た。融点245℃。このもののIR分析、H-NMR分析及び元素分析の結果から本品は、α, α'-ビス{4-(p-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ}-p-キシレンであることが確認された。

【0031】

	H;	S;
4.5	10.5	
4.4	10.6	

いた以外は、同様に操作し、白色結晶性粉末112 grを得た。融点190℃。このもののIR分析、H-NMR分析及び元素分析の結果から本品は、α, α'-ビス

【4-(p-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ】-m-キシレンであることが確認された。 \*

元素分析値 (%)	C :	H :	S :
実測値	63.7	4.5	10.5
計算値	63.8	4.4	10.6

(C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>として)

【0034】(実施例3) 実施例1で、α, α'-ジクロロ-p-キシレンに替え、α, α'-ジクロロ-o-キシレンを用いて、実施例1と同様に反応させたところ、滴下と同時に、油状物が生成した。滴下終了後、油状物を分取し、メタノールで再結晶精製し、白色結晶性粉末105grを得た。融点160℃。このもののIR※

元素分析値 (%)	C :	H :	S :
実測値	63.9	4.3	10.6
計算値	63.8	4.4	10.6

(C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>として)

【0036】(比較例1) 実施例1で、溶媒として水に替え、N, N'-ジメチルアセトアミド500grを用い、実施例1と同様に反応させ、熟成後、3リットルの水に流し込み、析出した結晶物を濾別し乾燥した。

【0037】本品はn-ブタノールに不溶解物が多量にあり、G. P. C. 分析により、実施例1で得られた化合物以外に高分子量のものが多量に含まれていることが確認された。

#### 【0038】(実施例4)

##### 塩基性染料分散液の調整

3-N, N'-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン20grを濃度5%ポリビニルアルコール(クレラ株式会社製商品名PVA-117)水溶液80gr中で、20時間、ボールミルを用いて、微粉砕し平均粒径0.6μmの塩基性染料分散液を作製した。

##### 【0039】顔色剤/増感剤分散液の調整

実施例1で得られた顔色剤20gr及びジフェニルスルホン20grを濃度5%のポリビニルアルコール(PVA-117)水溶液60gr中で20時間、ボールミルを用いて微粉砕し平均粒径0.6μmの顔色剤/増感剤分散液を作製した。

##### 【0040】顔料分散液の調整

白石工業株式会社製の炭酸カルシウム(商品名ユニパー70)30gr、水70gr及び濃度40%ヘキサメタリン酸ソーダ水溶液1gを回転数15,000rpmのホモジナイザーで15分間攪拌して顔料分散液を作製した。

##### 【0041】感熱層塗布液の調整

塩基性染料分散液3gr、顔色剤/増感剤分散液6gr及び顔料分散液7gr、更に濃度31%のハイドリンZ-7(中京油脂株式会社製商品名)1.0gr及び水15grを混合して、感熱層塗布液を得た。

##### 【0042】感熱記録紙の作製

紙支持体上に、乾燥後の感熱層が3gr/m<sup>2</sup>となるよ

\*【0033】

※分析、H-NMR分析及び元素分析の結果から本品は、α, α'-ビス[4-(p-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ]-o-キシレンであることが確認された。

【0035】

H :	S :
4.3	10.6
4.4	10.6

うに、ワイヤバーを用いて感熱層塗布液を塗布し、60℃のオープン中で乾燥後平滑度が200秒(ベック法)となるようにカレンダー処理した。

【0043】得られた感熱記録紙をFUJITSUファクスFF1700RX型機のコピーモード条件で、印字テストを行った。

【0044】(実施例5) 実施例4において、実施例1で得られた顔色剤に替え、実施例2で得られた顔色剤を用いた以外は、実施例4と同様に操作した。

【0045】(実施例6) 実施例4において、実施例1で得られた顔色剤に替え、実施例3で得られた顔色剤を用いた以外は、実施例4と同様に操作した。

【0046】(比較例2) 実施例4において、実施例1で得られた顔色剤に替え、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを用いた以外は実施例4と同様に操作した。

【0047】(比較例3) 実施例4において、実施例1で得られた顔色剤に替え、4-ヒドロキシ-4'-プロポキシジフェニルスルホンをを用いた以外は実施例4と同様に操作した。

【0048】各実施例及び比較例で得られた感熱記録材料について、次の性能比較試験を行った結果は、表-1の通りであった。

##### 【0049】性能比較

(発色濃度) マクベス濃度計を用いて測定した。

【0050】(耐熱性) 60℃、24時間放置した後の地肌のよごれを、肉眼で観察した。

【0051】○ 全く変化しなかった。 △

わずかに着色した。

【0052】× 著しく着色した。

【0053】(耐水性) 室温24時間、水道水中に浸し、印字濃度残存率(%)を測定した。

【0054】

$$\text{残存率} = \frac{\text{保存後の印字濃度}}{\text{保存前の印字濃度}} \times 100 (\%)$$

\*【0056】

$$\text{残存率} = \frac{\text{保存後の印字濃度}}{\text{保存前の印字濃度}} \times 100 (\%)$$

【0055】(耐可塑性) ガラスビンの外周に、印字紙をまきつけ、その上に三井東圧株式会社製ハイラップV-450(商品名)を5重にまきつけ、40℃、24時間放置し、印字濃度残存率(%)を測定した。 \*

【0057】

表-1

	発色濃度	耐熱性	耐水性	耐可塑性
実施例4	1.31	○	99%	93%
実施例5	1.31	○	99	90
実施例6	1.32	○	98	90
比較例2	1.30	△	15	5
比較例3	1.28	△	51	10

【0058】表-1の結果から明らかな如く、本発明の記録材料は発色性に優れ、且つ、経時の地肌のかぶりが少なく、耐水性、耐可塑性に優れていることがわかる。

【0059】

【発明の効果】本発明により、高感度で地肌かぶりが少なく、記録像の保存性、とりわけ、耐水性、耐可塑性に優れた感熱記録材料が提供される。

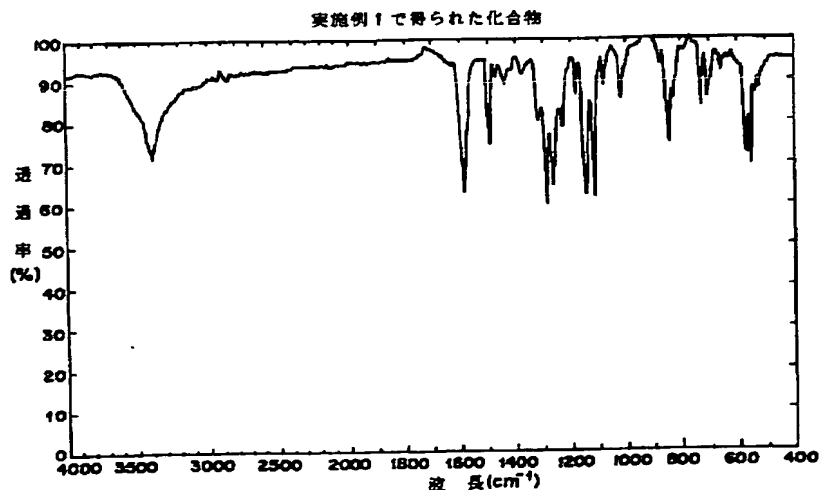
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた化合物の赤外線吸収スペクトログラムである。縦軸は、透過率(%)を、横軸は波数( $\text{cm}^{-1}$ )を示す。

【図2】実施例2で得られた化合物の赤外線吸収スペクトログラムである。

【図3】実施例3で得られた化合物の赤外線吸収スペクトログラムである。

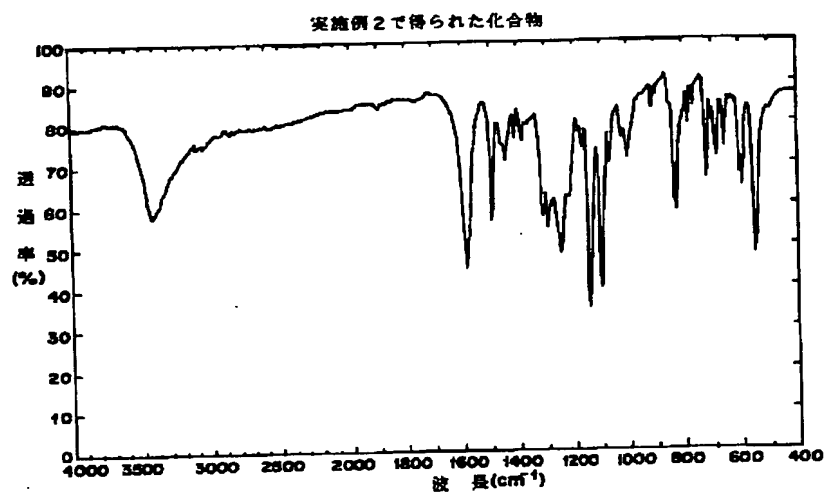
【図1】



(7)

特開平7-149713

【図2】



【図3】

